

(19)



Europäisches Patentamt  
European Patent Office  
Office européen des brevets

(11)

Veröffentlichungsnummer

0 081 041  
A1

(12)

## EUROPÄISCHE PATENTANMELDUNG

(21)

Anmeldenummer: 82108138.7

(51)

Int. Cl.<sup>3</sup>: C 07 C 5/03  
C 07 C 5/09

(22)

Anmeldetag: 03.09.82

(30)

Priorität: 04.11.81 DE 3143647

(43)

Veröffentlichungstag der Anmeldung:  
15.06.83 Patentblatt 83/24

(84)

Benannte Vertragsstaaten:  
AT BE DE FR GB IT NL SE

(71)

Anmelder: CHEMISCHE WERKE HÜLS AG  
- RSP Patente / PB 15 - Postfach 13 20  
D-4370 Marl 1(DE)

(72)

Erfinder: Obenaus, Fritz, Dr.  
Jupiterweg 60  
D-4370 Marl(DE)

(72)

Erfinder: Nierlich, Franz, Dr.  
Vikariestrasse 16  
D-4370 Marl(DE)

(72)

Erfinder: Reitemeyer, Otto, Dr.  
Stargarder Strasse 7  
D-4370 Marl(DE)

(72)

Erfinder: Scholz, Bernhard, Dr.  
Kerkenkamp 4  
D-4370 Marl(DE)

(54)

Verfahren zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoff-Gemischen.

(57)

Die Erfindung beschreibt ein Verfahren zur Hydrierung von Kohlenwasserstoffen mit drei und mehr C-Atomen und mehreren Doppelbindungen oder mit Dreifachbindungen in Monoen-haltigen Kohlenwasserstoff-Gemischen. Diese Verbindungen werden praktisch quantitativ zu Monoenen selektiv hydriert. Im Kohlenwasserstoff-Gemisch werden vor Beginn der Hydrierung eine kleine Menge Kohlenmonoxid und die einfache bis zweifache stöchiometrische Wasserstoffmenge homogen gelöst. Das Gemisch wird als homogene Flüssigphase an einem festen Palladium-Katalysator bei mäßig großem Druck und mäßig großer Temperatur hydriert. Bei den Monoenen läßt sich keine Isomerisierung nachweisen; Neben- oder Folgereaktionen treten nicht auf.

EP 0 081 041 A1

## - RSP PATENTE -

Verfahren zur selektiven Hydrierung von mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffen in Kohlenwasserstoff-Gemischen

- Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur selektiven Hydrierung von Kohlenwasserstoffen (KW) mit konjugierten und/oder kumulierten Doppelbindungen und/oder acetylenischen Dreifachbindungen in Monoen-haltigen Kohlenwasserstoff-Gemischen mit mindestens drei C-Atomen in flüssiger Phase an fest angeordneten Katalysatoren. Solche KW-Gemische entstehen z. B. bei der Aufarbeitung von Mineralöl.
- 5
- 10 Vor der Weiterverarbeitung derartiger KW-Gemische ist es oft notwendig, diese von mehrfach ungesättigten und acetylenischen Verbindungen zu befreien. Zweckmäßig ist die Hydrierung dieser Verbindungen. Die Erfindung bezweckt, die Hydrierung selektiv zu machen, damit möglichst
- 15 keine Verluste an Monoenen durch Bildung gesättigter Kohlenwasserstoffe und gegebenenfalls durch Umlagerung zu unerwünschten ungesättigten Isomeren entstehen.
- Derartige Hydrierungen können mittels bekannter fester Katalysatoren durchgeführt werden. Besonders geeignet sind
- 20 Metalle aus der achten Gruppe und der ersten Nebengruppe des Periodensystems, die z. B. auf Bimsstein, Tone oder Silikate als Trägermaterial aufgebracht werden. Es sind mehrere Verfahren bekannt, bei denen die Selektivität
- 25 durch ausgewählte Reaktionsbedingungen oder durch Modifizierung des Katalysators erhöht wird.
- Günstig ist die "Kalthydrierung" bei relativ niedriger Temperatur (DE-PS 15 68 542), die Hydrierung in der
- 30 Flüssigphase mit gelöstem Wasserstoff (DE-PS 12 10 795) und die Hydrierung von Dienen zu Monoenen an Palladium-Katalysatoren in Gegenwart von Ammoniak (BE-802 721).

Weiter ist vorgeschlagen worden, die Katalysatoren mit Schwefelverbindungen zu modifizieren. So kann man beispielsweise durch Behandeln mit Thioethern Katalysatoren erhalten, die selektiv auf die Hydrierung von Acetylen wirken (FR-12 40 175). Mit Schwefelwasserstoff dotierte Katalysatoren eignen sich für die selektive Hydrierung von Butadien; sie katalysieren jedoch gleichzeitig die Isomerisierung von z. B. Buten-1 zu Buten-2 (FR-23 55 792).

10

Auch der Zusatz von Kohlenmonoxid in kleinen Mengen katalysiert in Gegenwart von Wasserstoff an Palladium-Katalysatoren die Isomerisierung von Buten-1 zu Buten-2 (FR-78 28 723).

15

Die bekannten Verfahren sind unbefriedigend, weil ein gewisser Anteil der ungesättigten Kohlenwasserstoffe vollständig hydriert wird und in vielen Fällen eine Isomerisierung nicht verhindert werden kann. Im Falle der Hydrierung von Butadien in Gemischen aus  $C_4$ -Kohlenwasserstoffen wird beispielsweise Buten-1 zu Buten-2 isomerisiert.

20

Damit stellt sich die Aufgabe, ein einfaches Verfahren zur selektiven Hydrierung von Kohlenwasserstoffen mit konjugierten und/oder kumulierten Doppelbindungen und/oder acetylenischen Dreifachbindungen in Monoen-haltigen KW-Gemischen mit mindestens drei C-Atomen in flüssiger Phase an fest angeordneten Katalysatoren zu entwickeln, bei dem die hydrierten Verbindungen in einfach ungesättigte Verbindungen übergehen und als solche erhalten bleiben, und bei dem außerdem keine Isomerisierung eintritt.

25

30

Die Aufgabe wird erfindungsgemäß gelöst durch ein Verfahren mit folgenden kennzeichnenden Merkmalen:

35

- Zugeben von Wasserstoff zu dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoff-Gemisch in feinverteilter Form und in solchen Mengenverhältnissen, bei denen stets eine homogene Flüssigphase vor Eintritt des Kohlenwasserstoff-Gemisches in die Hydrierzone erhalten wird, und die mindestens zum Hydrieren der mehrfach ungesättigten sowie der acetylenischen Verbindungen bis zu den entsprechenden Monoenen stöchiometrisch ausreichen,
  - Zugeben von Kohlenmonoxid zu dem zu hydrierenden Kohlenwasserstoff-Gemisch in feinverteilter Form, wobei stets eine homogene Flüssigphase vor Eintritt des Kohlenwasserstoff-Gemisches in die Hydrierzone erhalten wird, und der Anteil von Kohlenmonoxid mindestens 0,05 Massen-ppm beträgt - bezogen auf die Masse des Kohlenwasserstoff-Gemisches - ,
  - Überleiten des so gebildeten Reaktionsgemisches in flüssiger Phase über einen fest angeordneten Katalysator mit 0,01 bis 3 Massen-% Palladium, bezogen auf die Masse des Trägers.
- Am Katalysator liegt eine homogene Flüssigphase vor, keine Gasphase, d. h. Wasserstoff ( $H_2$ ) und Kohlenmonoxid (CO) sind in dem zu hydrierenden KW-Gemisch vollständig gelöst.
- Die stöchiometrische  $H_2$ -Menge ist diejenige, die zur Umwandlung der mehrfach ungesättigten und der acetylenischen Verbindungen in ihre Monoene rechnerisch notwendig ist. Sie läßt sich aus der Zusammensetzung des zu hydrierenden KW-Gemisches berechnen.
- Die auf die Menge des KW-Gemisches zu beziehende CO-Mindestmenge wird experimentell ermittelt, indem man bei Umsetzung einer mindestens stöchiometrischen  $H_2$ -Menge die CO-Zugabe stufenweise erhöht und jeweils nach der Hydrierung die Konzentration der gewünschten Monoene mißt. Die

CO-Mindestmenge ist diejenige, bei der unter den gewählten Hydrierbedingungen die Konzentration der gewünschten Monoene im hydrierten KW-Gemisch ihr Maximum erreicht hat. Die gewünschten Monoene können bei einem Gemisch aus C<sub>3</sub>-Kohlenwasserstoffen das Propen, bei Kohlenwasserstoffen mit vier und mehr C-Atomen eines der Monoen-Isomeren oder deren Summe sein.

Beim Einsatz einer konstanten H<sub>2</sub>-Menge nimmt die CO-Mindestmenge mit dem Palladiumgehalt des Katalysators und mit der Hydriertemperatur zu. Wird aus praktischen Gründen die H<sub>2</sub>-Menge erhöht, ist auch die CO-Menge zu erhöhen.

Das Überschreiten der CO-Mindestmenge ändert das Ergebnis der selektiven Hydrierung nicht. Der obere Grenzwert der CO-Menge wird erreicht, wenn sich das CO-Gas nicht mehr vollständig im zu hydrierenden KW-Gemisch löst, wenn also am Katalysator eine heterogene Mischphase aus Gas und Flüssigkeit entsteht.

Die CO-Menge, bezogen auf die Masse des KW-Gemisches, beträgt mindestens 0,05 Massen-ppm. Dosierungen oberhalb 20 Massen-ppm verbessern erfahrungsgemäß unter den übrigen gewählten Bedingungen die erzielbaren Ergebnisse nicht mehr. Das erfindungsgemäße Verfahren ist an keinen bestimmten Palladium-Katalysator gebunden. Der Katalysator enthält 0,01 bis 3 Massen-% Palladium, vorzugsweise 0,1 bis 2 Massen-%.

Die Katalysatorträger sollen inert sein, d. h. sie sollen die selektive Hydrierung nicht beeinträchtigen. Zu solchen Trägern gehören z. B. Aluminiumoxid (Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>), Silicagel und Aktivkohle.

Einen nachgeordneten Einfluß auf das erfindungsgemäße Verfahren haben die übrigen Parameter der Hydrierung, nämlich Reaktionstemperatur, Reaktionsdruck, Konzentra-

tion der zu hydrierenden Komponenten im KW-Gemisch, Art der Zumischung von  $H_2$  und CO zum KW-Gemisch und Durchsatz an KW-Gemisch.

- 5 Die Reaktionstemperatur ist für das erfindungsgemäße Verfahren nur insofern zu beachten, als die CO-Mindestmenge mit der Temperatur ansteigt. Wegen der großen Reaktionsgeschwindigkeit ist die selektive Hydrierung auch bei tiefen Temperaturen möglich. Die untere Grenze  
10 der Reaktionstemperatur wird vorrangig durch praktische Gründe bestimmt, die für den Gegenstand der Erfindung unwesentlich sind.

- Bei wasserhaltigen KW-Gemischen wird die untere Reaktions-  
15 temperatur bei etwa  $0^\circ C$  liegen. Die obere Grenze der Reaktionstemperatur wird durch die kritischen Daten des KW-Gemisches vor und nach der Hydrierung bestimmt; diese sind beispielsweise für Propen  $91,9^\circ C$  und  $4,5\text{ MPa}$ . Damit liegt die Obergrenze der Reaktionstemperatur beispiels-  
20 weise bei Anwesenheit von Propen etwa bei  $90^\circ C$ . Soll die Hydrierung bei hoher Temperatur verlaufen, sind die Apparate für den entsprechenden Druck auszulegen. Praktisch wird eine Temperatur zwischen  $10^\circ C$  und  $75^\circ C$  bevorzugt.

- 25 Der Reaktionsdruck hat nur mittelbaren Einfluß auf das erfindungsgemäße Verfahren. Er muß hinreichend groß sein, damit die Flüssigphase am Katalysator erhalten bleibt. Der Druck kann heraufgesetzt werden, wenn die  
Mengen an zu lösendem  $H_2$  und CO erhöht werden sollen. Im  
30 allgemeinen wird ein Reaktionsdruck von etwa  $1,5\text{ MPa}$  angewendet;  $6\text{ MPa}$  werden nur selten überschritten. Man kann durch Wahl eines geeigneten Reaktionsdruckes und einer geeigneten Reaktionstemperatur für alle Gemisch-Zusammensetzungen die Flüssigphase am Katalysator erhalten.

Falls die benötigte  $H_2$ -Konzentration zu groß ist, um bei den gewünschten Reaktionsbedingungen im KW-Gemisch vollständig in Lösung zu gehen, kann man das KW-Gemisch zwei- oder mehrstufig hydrieren oder das hydrierte KW-Gemisch  
5 teilweise im Kreislauf fahren.

Einige Beispiele für als Einsatzstoff geeignete KW-Gemische sind in den Tabellen 1 und 2 zusammengestellt.

10 Das zu hydrierende KW-Gemisch wird nach einem der bekannten Verfahren mit feinverteiltem  $H_2$  und CO versetzt, damit sich die Gase schneller lösen.

Der Durchsatz an zu hydrierendem KW-Gemisch durch den  
15 Katalysator liegt in dem für Hydrierreaktionen üblichen Bereich von 5 bis 300 Liter KW-Gemisch pro Liter Katalysatorvolumen und Stunde.

Die Zusammensetzung des KW-Gemisches vor und nach der  
20 Hydrierung wird vorzugsweise gaschromatographisch bestimmt. Aus den Konzentrationsänderungen der Komponenten werden Umsatz und Isomerisierung berechnet.

Überraschenderweise ist es nach dem erfindungsgemäßen  
25 Verfahren möglich, die mehrfach ungesättigten und die acetylenischen Verbindungen bis zu den entsprechenden Monoenen quantitativ zu hydrieren, und zwar bereits unter Einsatz der stöchiometrischen  $H_2$ -Menge. Der Restgehalt an mehrfach ungesättigten und an acetylenischen Verbindungen im KW-Gemisch liegt nach der selektiven Hydrierung dann an der Nachweisgrenze. Die ursprünglich vorhandenen und die bei der selektiven Hydrierung entstandenen Monoene bleiben bei der selektiven Hydrierung unverändert. Dies ist besonders im Hinblick auf die Lehre  
30 in der Patentschrift FR-78 28 723 überraschend.  
35

Das erfindungsgemäße Verfahren hat folgende Vorteile:

- Die zu hydrierenden Verbindungen werden praktisch quantitativ selektiv hydriert.
- Die Monoene werden nicht zu gesättigten Verbindungen hydriert; dabei ist es gleichgültig, ob die Monoene  
5 vor der Hydrierung im KW-Gemisch bereits vorhanden waren oder durch die Hydrierung entstanden sind.
- Die Hydrierung ist in einem sehr großen Konzentrationsbereich der mehrfach ungesättigten und der acetylenischen Verbindungen selektiv.
- 10 - Es tritt keine nachweisbare Isomerisierung der Monoene auf; beispielsweise wird Buten-1 nicht zu Buten-2 isomerisiert.
- Der Katalysator erreicht die gewünschte Selektivität sofort bei Anwesenheit der CO-Mindestmenge.
- 15 - Weder an das zu hydrierende KW-Gemisch, noch an das  $H_2$ - und an das CO-Gas werden besondere Reinheitsanforderungen gestellt, solange die CO-Mindestmenge und die stöchiometrische  $H_2$ -Menge eingehalten werden und die Nebenbestandteile keine Katalysatorgifte sind.
- 20 - Im KW-Gemisch gelöstes Wasser ist nicht störend. In Gegenwart von gelöstem Wasser läßt sich die CO-Mindestmenge sogar etwas herabsetzen.
- Da auch bei höherer Reaktionstemperatur die Selektivität erhalten bleibt, benötigt man für das erfindungsgemäße Verfahren keine aufwendigen Kühlvorrichtungen oder  
25 Anlagen zur Kälteerzeugung.
- Da außer den gewünschten Reaktionen keine Neben- oder Folgereaktionen ablaufen, treten keine zusätzlichen Wärmeeffekte auf, wodurch die Wärmeabführung vereinfacht wird.  
30
- Die Dosierung der  $H_2$ - und der CO-Menge kann mit automatisch arbeitenden Analyseverfahren leicht geregelt werden.
- 35 Das erfindungsgemäße Verfahren gestattet beispielsweise Buten-1 in einer für Polymerisationen geeigneten Qualität aus  $C_4$ -KW-Gemischen, die neben Buten-1 auch Butadien und



acetylenische Verbindungen enthalten, destillativ zu gewinnen. Reste von überschüssigem  $H_2$  und das erfindungsgemäß im KW-Gemisch gelöste CO stören hierbei nicht.

- 5 Die Erfindung wird an Hand der folgenden Beispiele erläutert, ohne auf diese beschränkt zu sein.

Zusammensetzung des zu hydrierenden KW-Gemisches und Hydrierbedingungen

- 10 Für die folgenden Beispiele werden KW-Gemische mit der in Tabelle 1 und Tabelle 2 angegebenen Zusammensetzung eingesetzt. Die Konzentration ist in Massen-% oder Massen-ppm angegeben und auf die Menge des KW-Gemisches bezogen. Zusätzlich ist die stöchiometrische  $H_2$ -Konzentration aufgeführt.
- 15

- Obwohl die stöchiometrische  $H_2$ -Menge für die selektive Hydrierung hinreichend ist, wird im allgemeinen eine etwas größere  $H_2$ -Konzentration gewählt, um Schwankungen in der Konzentration der zu hydrierenden Verbindungen aufzufangen.
- 20

- Nach Zugabe der in den Beispielen jeweils genannten  $H_2$ - und CO-Mengen, die im KW-Gemisch gelöst sind, wird das KW-Gemisch als Flüssigphase an einem fest angeordneten Palladium-Katalysator auf inertem Träger unter den angegebenen Bedingungen hydriert. Der Durchsatz wird in Liter KW-Gemisch pro Liter Katalysatorvolumen und Stunde angegeben.
- 25

Tabelle 1

Zusammensetzung der in den Beispielen A, B und 1 bis 22  
eingesetzten KW-Gemische

5	KW-Gemisch eingesetzt für Beispiel	Konzentration der Verbindungen				
		A, B 1 - 5 21	6 - 8 9 - 12 18 - 20	13 - 17	22	
	Propan				1,2	%
	Propen				0,3	%
10	Propadien				0,180	%
	Propin (Methyl-Acetylen)				0,620	%
	iso-Butan	0,028	0,032	0,040	0,130	%
	n-Butan	21,5	21,6	22,2	13,0	%
	iso-Buten	0,072	0,082	0,110	-	%
15	Buten-1	48,4	48,2	53,9	37,4	%
	cis-Buten-2	14,2	14,1	8,8	-	%
	trans-Buten-2	15,6	15,5	14,7	26,8	%
	Butadien-1,3	0,196	0,514	0,261	19,5	%
	Butadien-1,2	-	-	-	0,073	%
	Butin-1 (Ethyl-Acetylen)	0,0056	0,0056	0,0030	0,058	%
20	Butenin (Vinyl-Acetylen)	0,0012	0,0012	0,0025	0,512	%
	KW mit 5 und mehr C-Atomen				0,2	%
	Stöchiometrische H <sub>2</sub> -Konzentration	76	194	101	8135	ppm

Tabelle 2

Zusammensetzung der in den Beispielen 23 und 24 eingesetzten KW-Gemische

5	KW-Gemisch eingesetzt für Beispiel	Konzentration der Verbindungen	
		23	24
	Propan	6,35	%
	Propen	93,3	%
10	Propadien	0,21	%
	Propin (Methyl-Acetylen)	0,15	%
	Stöchiometrische H <sub>2</sub> -Konzentration	182	ppm
	Pentan		5,68 %
	Penten		81,9 %
15	Isopren		12,4 %
	Stöchiometrische H <sub>2</sub> -Konzentration		3680 ppm

20 Vergleichsbeispiel: Hydrierung ohne CO-Zusatz

Im KW-Gemisch nach Tabelle 1 wird einmal etwas mehr als die stöchiometrische H<sub>2</sub>-Menge gelöst (Beispiel A), zum anderen etwa das Doppelte dieser Menge (Beispiel B). Das Gemisch (Wassergehalt < 5 ppm) wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

Temperatur 21 °C  
Druck 1,3 MPa

Durchsatz 35 Liter/Liter · Stunde  
Katalysator 0,5 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dabei hat sich ergeben:

		KW-Gemisch enthält				$\Delta c$	
		Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten -1 % abs	% rel	
5		vor der Hydrierung					
		1960	56	12	48,4	-	
		nach der Hydrierung					
	Beispiel	Konzentration					
		$H_2$					
10	A	80 ppm	650	6	2	47,1	- 2,7
	B	150 ppm	43	1	1	44,3	- 8,3

15  $\Delta c$  ist die relative Änderung der Konzentration von Buten-1, bezogen auf dessen Konzentration vor der Hydrierung.

20 In beiden Fällen werden Butadien, Butin und Butenin nicht vollständig hydriert, wenngleich bei einem  $H_2$ -Überschuß von etwa 100 % der stöchiometrischen Menge ein größerer Teil dieser Verbindungen hydriert wird.

25 Die Konzentration von Buten-1 wird in beiden Fällen während der Hydrierung deutlich herabgesetzt; ein Teil von Buten-1 wird zu Butan hydriert oder zu Buten-2 isomerisiert. Beides ist für die Gewinnung von Buten-1 ungünstig.

### 30 Beispiel 1 bis 5: Einfluß der Reaktionstemperatur und der CO-Konzentration auf die Hydrierung

35 Im KW-Gemisch nach Tabelle 1 werden 85 ppm  $H_2$ , also etwas mehr als die stöchiometrische  $H_2$ -Menge (76 ppm), und die an die Hydriertemperatur angepaßte variable CO-Mindestmenge gelöst. Das KW-Gemisch (Wassergehalt < 5 ppm) wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

Temperatur variabel      Durchsatz 35 Liter/Liter · Stunde  
 Druck 1,3 MPa          Katalysator 0,5 % Pd auf  $\text{Al}_2\text{O}_3$

Dabei hat sich ergeben:

5

			KW-Gemisch enthält				
			Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten-1 %	
10	vor der Hydrierung		1960	56	12	48,4	
nach der Hydrierung							
	Beispiel	Tempe- ratur °C	Konzentration CO ppm				
15	1	5	0,4	2	< 1	< 1	48,5
	2	21	0,6	3	< 1	< 1	48,5
	3	41	1,8	1	< 1	< 1	48,5
	4	55	4,2	2	< 1	< 1	48,5
	5	75	10,0	1	< 1	< 1	48,4

20

Im gesamten Temperaturbereich werden Butadien, Butin und Butenin praktisch vollständig hydriert, wenn man die angegebene Konzentration an gelöstem CO einsetzt. Die CO-Mindestkonzentration steigt im untersuchten Temperaturbereich stark an.

25

Im Gegensatz zu den Vergleichsbeispielen nimmt die Konzentration an Buten-1 nicht ab, sondern bleibt praktisch unverändert.

30

Beispiel 6 bis 8: Einfluß der CO-Konzentration auf die Hydrierselektivität bei erhöhter Reaktionstemperatur

Im KW-Gemisch nach Tabelle 1 werden 210 ppm  $\text{H}_2$ , also etwas mehr als die stöchiometrische  $\text{H}_2$ -Menge (194 ppm), und eine variable CO-Menge gelöst. Das KW-Gemisch (Wassergehalt < 5 ppm) wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

35

Temperatur 55 °C      Durchsatz 35 Liter/Liter · Stunde  
 Druck 1,3 MPa      Katalysator 0,5 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dabei hat sich ergeben:

5

		KW-Gemisch enthält				
		Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten-1 %	
10	vor der Hydrierung		5140	52	12	48,2
	nach der Hydrierung					
	Beispiel	Konzentration				
		CO				
		ppm				
15	6	4,2	4	< 1	< 1	48,4
	7	1,8	100	< 1	< 1	48,2
	8	0,6	250	< 1	< 1	47,5

20 Unter diesen Hydrierbedingungen ist die CO-Konzentration 4,2 ppm die Mindestkonzentration. Die CO-Konzentrationen 1,8 ppm und 0,6 ppm sind eindeutig kleiner als die Mindestkonzentration; in beiden Beispielen wird Butadien unvollständig hydriert, Butin und Butenin dagegen werden  
 25 vollständig hydriert. Die Konzentration von Buten-1 ist in den Beispielen 7 und 8 kleiner als in Beispiel 6.

Beispiel 9 bis 12: Einfluß der CO-Konzentration auf die Hydrierselektivität bei niedriger Reaktionstemperatur

30 Im KW-Gemisch nach Tabelle 1 werden analog zu den Beispielen 6 bis 8 wiederum 210 ppm H<sub>2</sub>, also etwas mehr als die stöchiometrische H<sub>2</sub>-Menge (194 ppm), und eine variable CO-Menge gelöst. Das KW-Gemisch wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

35

Temperatur 21 °C      Durchsatz 35 Liter/Liter · Stunde  
 Druck 1,3 MPa      Katalysator 0,5 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dabei hat sich ergeben:

5			KW-Gemisch enthält			
			Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten-1 %
	vor der Hydrierung		5140	52	12	48,2
	nach der Hydrierung					
	Beispiel	Konzentration CO ppm				
10	9	0,1	780	<1	<1	47,3
	10	0,4	230	<1	<1	47,8
	11	0,6	1	<1	<1	48,3
15	12	1,8	2	<1	<1	48,4

Unter diesen Hydrierbedingungen sind 0,6 ppm CO die Mindestkonzentration. 0,1 ppm und 0,4 ppm sind eindeutig zu klein; in beiden Fällen wird Butadien unvollständig hydriert, und die Konzentration von Buten-1 ist nach der Hydrierung kleiner als vorher. 1,8 ppm CO bringen keinen Vorteil gegenüber der Mindestkonzentration in Beispiel 11.

#### Beispiel 13 bis 17: Ermittlung der CO-Mindestmenge

Im KW-Gemisch nach Tabelle 1 werden eine variable CO-Menge und eine variable H<sub>2</sub>-Menge gelöst; letztere ist meist größer als die stöchiometrische Menge (101 ppm). Das Gemisch wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

Temperatur 40 °C      Durchsatz 21 Liter/Liter · Stunde  
Druck 1,3 MPa      Katalysator 0,5 % Pd auf Aktivkohle

Dabei hat sich ergeben:

				KW-Gemisch enthält			
				Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten-1 %
5	vor der Hydrierung			2610	30	25	53,9
	nach der Hydrierung						
	Beispiel	Konzentration		Ü			
		CO	H <sub>2</sub>				
		ppm	ppm	%			
10	13	1,7	105	4	2	< 1	54,0
	14	1,7	150	49	3	< 1	53,5
	15	3,4	150	49	2	< 1	53,9
	16	1,7	180	78	2	< 1	52,9
	17	7,0	180	78	4	< 1	53,9

Ü ist der relative Überschuß über die stöchiometrische Menge

Die Konzentration 1,7 ppm CO ist hinreichend, wenn ohne H<sub>2</sub>-Überschuß gearbeitet wird; sie ist dagegen zu klein, wenn der H<sub>2</sub>-Überschuß 49 % beträgt. Andererseits sind 3,4 ppm CO bei 49 % H<sub>2</sub>-Überschuß bereits hinreichend. Bei 78 % H<sub>2</sub>-Überschuß sind 7,0 ppm CO nötig.

#### Beispiel 18 bis 20: Beziehung zwischen CO-Konzentration und Reaktionsdruck

Im KW-Gemisch nach Tabelle 1 werden 205 ppm H<sub>2</sub>, also etwas mehr als die stöchiometrische H<sub>2</sub>-Menge (194 ppm), und 0,6 ppm CO gelöst. Das Gemisch wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

Temperatur 21 °C      Durchsatz 35 Liter/Liter · Stunde  
Druck variabel      Katalysator 0,5 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dabei hat sich ergeben:



		KW-Gemisch enthält			
		Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten-1 %
5	vor der Hydrierung	5140	56	12	48,2
	nach der Hydrierung				
	Beispiel	Druck MPa			
	18	1,0	2	< 1	48,5
10	19	1,5	1	< 1	48,4
	20	1,8	3	< 1	48,5

Der Druck, bei dem das Gemisch hydriert wird, hat im un-  
tersuchten Bereich praktisch keinen Einfluß auf das Ergeb-  
nis der Hydrierung. Gemessen an der Konzentration von  
Buten-1 ist die CO-Konzentration vom Reaktionsdruck prak-  
tisch unabhängig.

Beispiel 21: Einfluß des Wassergehaltes auf die CO-Min-  
destmenge

Im Gemisch nach Tabelle 1 wurden H<sub>2</sub> und CO gelöst, die  
Wasserkonzentration wurde variiert. Das Gemisch wurde  
unter folgenden Bedingungen hydriert:

Temperatur 21 °C      Durchsatz 35 Liter/Liter · Stunde  
Druck 1,3 MPa      Katalysator 0,5 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Bei 300 ppm Wasser erreicht man die vollständige Hydrierung  
von Butadien, Butin und Butenin mit einer deutlich kleine-  
ren CO-Konzentration als bei etwa 5 ppm Wasser.

					KW-Gemisch enthält			
					Buta- dien ppm	Butin ppm	But- enin ppm	Buten-1 %
5	vor der Hydrierung				1960	56	12	48,4
nach der Hydrierung								
Beispiel		Konzentration						
		H <sub>2</sub> ppm	CO ppm	H <sub>2</sub> O ppm				
10	2	85	0,6	<5	3	< 1	< 1	48,4
	21	80	0,3	300	2	< 1	< 1	48,5

Setzt man die stöchiometrische H<sub>2</sub>-Konzentration von 76 ppm ein, erhält man innerhalb der Nachweisgenauigkeit dasselbe Ergebnis.

Beispiel 22: Selektive Hydrierung bei großer Konzentration der mehrfach ungesättigten Kohlenwasserstoffe

Das Gemisch nach Tabelle 1 mit etwa 21 % an zu hydrierenden Verbindungen benötigt die stöchiometrische Menge von 8135 ppm H<sub>2</sub> bei der Hydrierung der mehrfach ungesättigten C<sub>4</sub>-Verbindungen zu Buten und der mehrfach ungesättigten C<sub>3</sub>-Verbindungen zu Propen. In diesem KW-Gemisch wird 1 ppm CO gelöst. Das Gemisch wird zuerst in einen Kreislaufreaktor gefahren. In den Kreislaufstrom werden - bezogen auf das frisch zugeführte Gemisch - 7980 ppm H<sub>2</sub> gegeben und darin homogen gelöst. Das wasserstoffhaltige Gemisch wird im Kreislauf bei 25 °C und 1,3 MPa an einem Katalysator mit 0,5 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> hydriert. Das Verhältnis von rückgeführter Menge zu eingegebener Menge beträgt 49 : 1. Der Gesamtdurchsatz im Kreislaufreaktor beträgt 68 Liter/Liter · Stunde. In dem aus dem Kreislaufreaktor entnommenen Gemisch werden weitere 250 ppm H<sub>2</sub> gelöst, und das Gemisch wird bei 25 °C und 1,3 MPa mit 27 Liter/Liter · Stunde in einem Nachreaktor nachhydriert. Vor dem Nachreaktor wird kein weiteres CO zugesetzt.

Dabei hat sich ergeben:

	KW-Gemisch enthält	vor der Hydrierung	nach der Hydrierung	
			am Ausgang des Kreislauf- reaktors	am Ausgang des Nach- reaktors
5	Butadien	195 730	4 710	2 ppm
	Butin	580	4	< 1 ppm
	Butenin	5 120	2	< 1 ppm
	Propadien	1 800	270	< 1 ppm
	Propin	6 200	8	< 1 ppm

10

Die Buten-1-Konzentration hat von 37,4 % auf 48,6 % zugenommen, die Propen-Konzentration von 0,3 % auf 1,1 %.

15

Nach dem erfindungsgemäßen Verfahren wird auch ein Anteil von etwa 21 % an mehrfach ungesättigten Verbindungen selektiv hydriert.

20

Beispiel 23: Selektive Hydrierung eines C<sub>3</sub>-KW-Gemisches  
Im KW-Gemisch nach Tabelle 2 werden 195 ppm H<sub>2</sub>, also etwas mehr als die stöchiometrische H<sub>2</sub>-Menge (182 ppm), und 2,5 ppm CO gelöst. Das KW-Gemisch wird unter folgenden Bedingungen hydriert:

25

Temperatur 45 °C      Durchsatz 40 Liter/Liter · Stunde  
Druck 3,0 MPa      Katalysator 0,1 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>

Dabei hat sich ergeben:

30

	KW-Gemisch enthält		
	Propa- dien ppm	Propin ppm	Propen %
vor der Hydrierung	2 100	1 500	93,3
nach der Hydrierung	3	< 1	93,6

35

Propadien und Propin sind also quantitativ zu Propen hydriert worden.

Beispiel 24: Selektive Hydrierung eines C<sub>5</sub>-KW-Gemisches

Das KW-Gemisch nach Tabelle 2 mit etwa 12 % an zu hydrierenden Verbindungen benötigt die stöchiometrische Menge von 3680 ppm H<sub>2</sub> bei der Hydrierung der mehrfach ungesättigten C<sub>5</sub>-Verbindungen zu Pentenen. In diesem Gemisch werden 1,2 ppm CO gelöst. Das KW-Gemisch wird bei 28 °C und 1,8 MPa in einen Kreislaufreaktor gefahren. In den Kreislaufstrom werden - bezogen auf das frisch zugeführte Gemisch - 3800 ppm H<sub>2</sub> gegeben und darin homogen gelöst. Das wasserstoffhaltige Gemisch wird an einem Katalysator mit 2,0 % Pd auf Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> bei einem Gesamtdurchsatz von 23 Liter/Liter · Stunde hydriert. Das Verhältnis der rückgeführten Menge zur eingegebenen Menge beträgt 26 : 1. Der Durchsatz an frisch zugeführtem Gemisch beträgt 0,9 Liter/Liter · Stunde. Ohne zusätzliche Hydrierung in einem Nachreaktor hat sich ergeben:

	KW-Gemisch enthält	
	Isopren ppm	Pentene %
vor der Hydrierung	124 000	81,9
nach der Hydrierung	30	94,3

Isopren ist also quantitativ selektiv hydriert worden.

Patentansprüche:

1. Verfahren zur selektiven Hydrierung von Kohlenwasser-  
stoffen mit konjugierten und/oder kumulierten Doppel-  
bindungen und/oder acetylenischen Dreifachbindungen in  
Monoen-haltigen Kohlenwasserstoff-Gemischen mit min-  
destens drei C-Atomen in flüssiger Phase an fest ange-  
ordneten Katalysatoren auf inertem Träger,  
gekennzeichnet durch
  - Zugabe von Wasserstoff zu dem zu hydrierenden Koh-  
lenwasserstoff-Gemisch in feinverteilter Form und  
in solchen Mengenverhältnissen, bei denen stets eine  
homogene Flüssigphase vor Eintritt des Kohlenwasser-  
stoff-Gemisches in die Hydrierzone erhalten wird,  
und die mindestens zum Hydrieren der mehrfach unge-  
sättigten sowie der acetylenischen Verbindungen bis  
zu den entsprechenden Monoenen stöchiometrisch aus-  
reichen,
  - Zugabe von Kohlenmonoxid zu dem zu hydrierenden  
Kohlenwasserstoff-Gemisch in feinverteilter Form,  
wobei stets eine homogene Flüssigphase vor Eintritt  
des Kohlenwasserstoff-Gemisches in die Hydrierzone  
erhalten wird, und der Anteil von Kohlenmonoxid min-  
destens 0,05 Massen-ppm beträgt - bezogen auf die  
Masse des Kohlenwasserstoff-Gemisches -,
  - Überleiten des so gebildeten Reaktionsgemisches in  
flüssiger Phase über einen fest angeordneten Kata-  
lysatoren mit 0,01 bis 3 Massen-% Palladium, bezogen  
auf die Masse des Trägers.
2. Verfahren nach Anspruch 1,  
gekennzeichnet durch
  - Zugabe von Wasserstoff vom Einfachen bis Doppelten  
der stöchiometrischen Menge.

3. Verfahren nach Anspruch 1 oder 2,  
gekennzeichnet durch

- Zugabe von Kohlenmonoxid in einer Menge zwischen 0,05 und 20 Massen-ppm.

5

4. Verfahren nach Anspruch 1 bis 3,  
gekennzeichnet durch

- Überleiten des Reaktionsgemisches über einen Katalysator mit 0,1 bis 2 % Palladium auf inertem Aluminium-Oxid.

10

5. Verfahren nach den Ansprüchen 1 bis 4,  
gekennzeichnet durch

- eine Temperatur zwischen 0 °C und 75 °C bei der Hydrierung.

15

6. Verfahren nach Anspruch 1 bis 5,  
gekennzeichnet durch

- ein Monoen-haltiges Gemisch von Kohlenwasserstoffen mit drei, vier oder fünf C-Atomen oder mit drei bis fünf C-Atomen.

20

7. Verfahren nach Anspruch 1 bis 6,  
gekennzeichnet durch

- Buten-1 im Kohlenwasserstoff-Gemisch. D

25



Europäisches  
Patentamt

# EUROPÄISCHER RECHERCHENBERICHT

0081041

Nummer der Anmeldung

EP 82 10 8138

EINSCHLÄGIGE DOKUMENTE			
Kategorie	Kennzeichnung des Dokuments mit Angabe, soweit erforderlich, der maßgeblichen Teile	Betrifft Anspruch	KLASSIFIKATION DER ANMELDUNG (Int. Cl. 2)
Y	DE-A-1 568 262 (CATALYSTS & CHEMICALS) * Ansprüche 1, 4 *	1-5, 7	C 07 C 5/03 C 07 C 5/09
Y	DE-A-1 926 503 (MARUZEN OIL) * Ansprüche 1, 6, 7 ; Beispiele *	1-5, 7	
A	US-A-4 251 674 (R.J. CALLEJAS et al.) * Anspruch 1 *	1	
D, A	FR-A-2 438 084 (INSTITUT FRANCAIS DU PETROLE) * Anspruch 1 ; Seite 6, Zeilen 20-23 *	1	
			RECHERCHIERTE SACHGEBIETE (Int. Cl. 2)
			C 07 C 5/02 C 07 C 5/03 C 07 C 5/05 C 07 C 5/08 C 07 C 5/09
Der vorliegende Recherchenbericht wurde für alle Patentansprüche erstellt			
Recherchenort BERLIN		Abschlußdatum der Recherche 31-01-1983	Prüfer KNAACK M
<p>KATEGORIE DER GENANNTEN DOKUMENTEN</p> <p>X : von besonderer Bedeutung allein betrachtet Y : von besonderer Bedeutung in Verbindung mit einer anderen Veröffentlichung derselben Kategorie A : technologischer Hintergrund O : schriftliche Offenbarung P : Zwischenliteratur T : der Erfindung zugrunde liegende Theorien oder Grundsätze</p> <p>E : älteres Patentedokument, das jedoch erst am oder nach dem Anmeldedatum veröffentlicht worden ist D : in der Anmeldung angeführtes Dokument L : aus andern Gründen angeführtes Dokument</p> <p>&amp; : Mitglied der gleichen Patentfamilie, übereinstimmendes Dokument</p>			



**THIS PAGE BLANK (USPTO)**